

825 合金抽锭式快速电渣重熔锭表面质量和 Ti 烧损的控制

薛正学^{1,2} 郑亚旭¹ 姜方^{1,2} 都郭祁¹ 郭保善¹ 林鹏¹ 史成斌³

(1 邢台钢铁有限责任公司重熔钢研究所, 邢台 054027; 2 河北省线材工程研究中心, 邢台 054027;

3 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083)

摘 要 825 高温合金 325 mm × 280 mm 电极(/% : < 0. 01C, 0. 21Si, 0. 40Mn, 0. 020P, 0. 003S, 22. 5Cr, 39. 1Ni, 3. 0Mo, 2. 1Cu, 1. 17Ti, 0. 17Al) 经气体保护抽锭式快速电渣重熔成 160 mm × 160 mm 1. 8 t 电渣锭。试验研究了 CaF₂-CaO-Al₂O₃ 基础渣加 TiO₂, TiO₂-MgO 或 TiO₂-SiO₂ 以及熔速(300 ~ 500 kg/h) 对 825 合金重熔锭表面质量和 Ti 烧损的影响。结果表明, 渣中含少量 SiO₂ 的 CaF₂-CaO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ 五元渣系, 重熔速率为 400 kg/h 时, 可以明显改善 825 合金电渣锭的表面质量, 同时可以抑制 Ti 的烧损。

关键词 825 合金 快速电渣重熔 抽锭 气体保护 表面质量 Ti 烧损

Control of the Surface Quality of As-Cast Ingot and Ti Loss during Drawing-Ingot-Type Electroslag Rapid Remelting of Alloy 825

Xue Zhengxue^{1,2}, Zheng Yaxu¹, Jiang Fang^{1,2}, Du Yingqi¹, Guo Baoshan¹, Lin Peng¹ and Shi Chengbin³

(1 Xingtai Iron and Steel Corp Ltd, Xingtai 054027; 2 Hebei Wire Rod Engineering Technology Research Center, Xingtai 054027;

3 State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract The 325 mm × 280 mm electrode of superalloy 825 (/% : < 0. 01C, 0. 21Si, 0. 40Mn, 0. 020P, 0. 003S, 22. 5Cr, 39. 1Ni, 3. 0Mo, 2. 1Cu, 1. 17Ti, 0. 17Al) is remelted by protective gas drawing-type electroslag rapid remelting to 160 mm × 160 mm 1. 8 t ingot. Effect of adding TiO₂, TiO₂-MgO or TiO₂-SiO₂ in base slag CaF₂-CaO-Al₂O₃ and remelting rate (300 ~ 500 kg/h) on the surface quality and Ti loss of alloy 825 remelted ingot is tested and studied. Results show that by quinary slag series CaF₂-CaO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ adding small amount SiO₂ with remelting rate 400 kg/h, the surface quality of electro-slag remelting ingot of alloy 825 improves obviously while the Ti loss is prevented.

Material Index Alloy 825, Electroslag Rapid Remelting, Drawing Ingot, Protective Gas, Surface Quality, Ti Loss

抽锭式快速电渣炉(ESRR)生产 825 高温合金可以实现连续抽锭、在线切割,生产 160 mm × 160 mm × 9 m 的细长电渣锭。该工艺可以明显提高生产效率和成材率。然而,作为国内首台兼有 ESR 和 ESRR 功能的气氛保护抽锭式电渣炉,如同传统电渣工艺一样,邢台钢铁公司的生产实践表明,抽锭式快速电渣重熔含 Ti 合金过程也存在钛元素的烧损,以及电渣锭表面质量较差的问题。

为改善抽锭式电渣重熔产品的表面质量,这就要求结晶器与凝固坯壳之间形成的渣膜具有足够的润滑性能,并适当地控制结晶器内的水平传热^[1]。与此同时,熔速也是影响电渣锭表面质量的重要因素。电渣过程合金元素 Ti 的烧损通常是通过采用含 TiO₂ 渣系重熔,以抑制 Ti 的烧损^[2-3]。然而,兼顾合金元素烧损和电渣锭表面质量控制仍是抽锭式电渣重熔亟待解决的问题^[4]。本研究正是针对目前邢台钢铁有限责任公司抽锭式快速电渣重熔 825 合金,提出并通过工业生产验证了通过调整渣系组成和熔速对同时抑制 Ti 元素烧损和改善电渣锭表

面质量的有效性。

1 实验设备和方案

实验采用进口奥地利 INTECO 公司带有气氛保

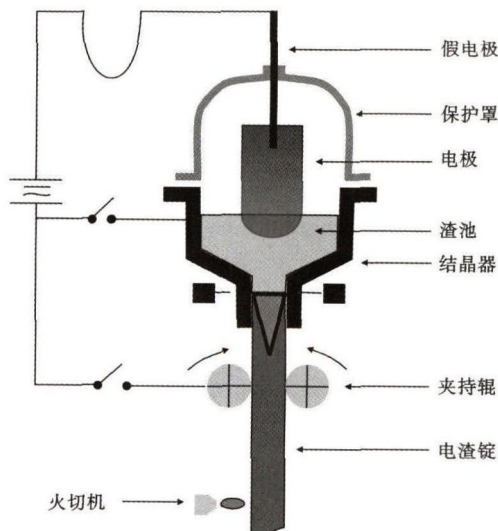


图 1 气体保护抽锭式快速电渣重熔炉示意图

Fig.1 Schematics of protective gas drawing-ingot-type electroslag rapid remelting furnace

表 1 825 合金的标准和电极化学成分 / %

项目	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti	Al
标准	≤ 0.05	≤ 0.50	≤ 1.00	≤ 0.03	≤ 0.03	19.5 ~ 23.5	38.0 ~ 46.0	2.50 ~ 3.50	1.5 ~ 3.0	0.6 ~ 1.2	≤ 0.2
电极	<0.01	0.21	0.40	0.02	0.003	22.5	39.1	3.0	2.1	1.17	0.17

表 2 825 合金电渣重熔实验方案

Table 2 Experiment schemes for electro slag remelting of alloy 825								
方案		渣系	熔速/(kg·h ⁻¹)					
			300		400		500	
			电流/kA	电压/V	电流/kA	电压/V	电流/kA	电压/V
A	CaF ₂ -CaO-Al ₂ O ₃ -TiO ₂	6.8	67	8.2	55	12.3	51	
B	CaF ₂ -CaO-Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -MgO	7.1	66	8.3	56	12.0	50	
C	CaF ₂ -CaO-Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -SiO ₂	7.1	66	8.4	53	12.1	49	

护的抽锭式快速电渣重熔炉,其工作原理如图 1 所示。该电渣炉具有保护气氛、连续抽锭并在线切割、T 型结晶器、结晶器导电、熔速自动控制等功能。目前尚属国内首台快速电渣重熔炉。

实验用自耗电极 825 合金的成分如表 1 所示。

自耗电极尺寸为 325 mm×280 mm。电渣锭断面为 160 mm×160 mm 方锭,长度 9 m,锭重 1.8 t。实验选择 3 种不同的渣系,每种渣系实验 3 个不同熔速,具体方案见表 2。每炉次用预熔渣 100 kg。

由表 2 可以看出,随着熔速的增加,输入功率成明显上升趋势。由于在方案 A 的基础上添加少量的 MgO 和 SiO₂,对整个熔池的渣阻影响可以忽略,且系统是根据设定的熔速自动调节输入功率来控制熔速。因此,相同熔速条件下电

压和电流相近,整个生产过程稳定可控。

2 实验结果与讨论

2.1 电渣锭的表面质量

图 2 为电渣重熔不同渣系和熔速生产的电渣锭

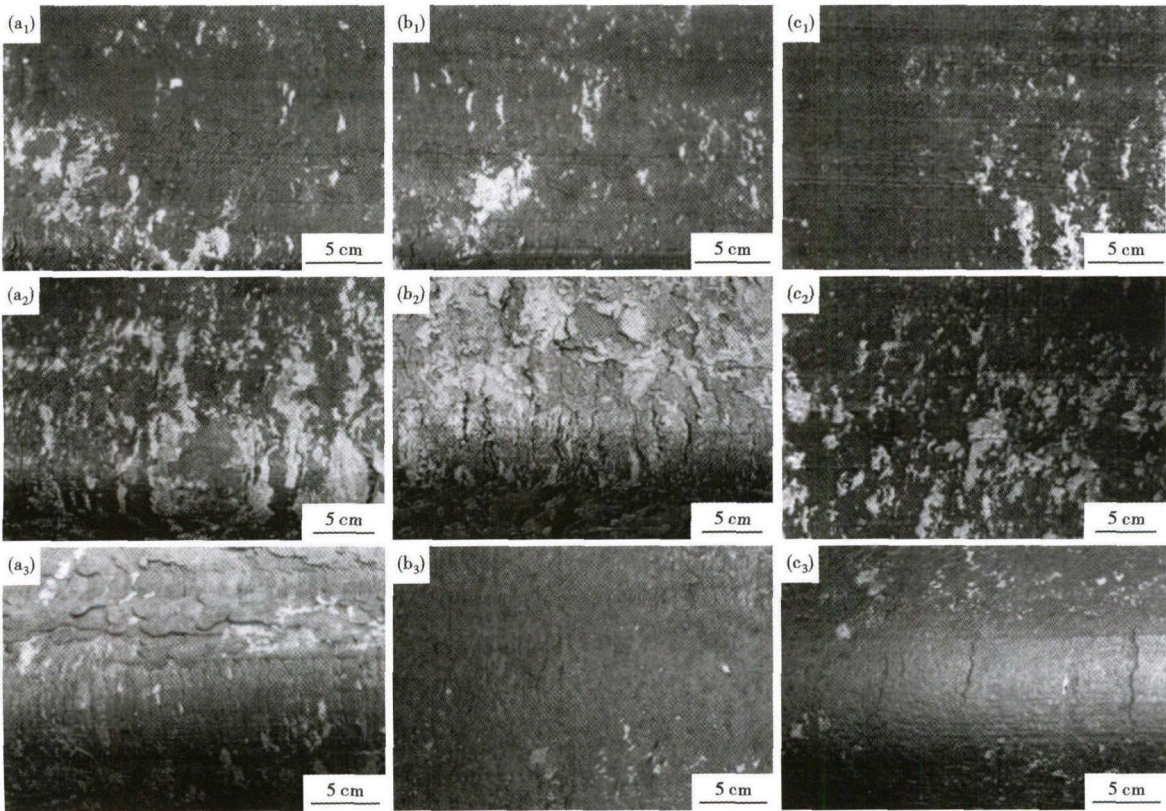


图 2 825 合金快速重熔电渣锭表面面貌:(a₁)(b₁)(c₁)CaF₂-CaO-Al₂O₃-TiO₂ 渣系;(a₂)(b₂)(c₂)CaF₂-CaO-Al₂O₃-TiO₂-MgO 渣系;(a₃)(b₃)(c₃)CaF₂-CaO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ 渣系;熔速/(kg·h⁻¹):(a₁)(a₂)(a₃)300,(b₁)(b₂)(b₃)400,(c₁)(c₂)(c₃)500

Fig. 2 Morphology of surface of alloy 825 electroslag rapid remelting ingot, slag series: (a₁)(b₁)(c₁) CaF₂-CaO-Al₂O₃-TiO₂; (a₂)(b₂)(c₂) CaF₂-CaO-Al₂O₃-TiO₂-MgO; and (a₃)(b₃)(c₃) CaF₂-CaO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂; remelting rate/(kg·h⁻¹): (a₁)(a₂)(a₃) 300; (b₁)(b₂)(b₃) 400; and (c₁)(c₂)(c₃) 500

照片。由电渣锭的表面质量可以看出,采用 $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 渣系,熔速为 400 kg/h 时电渣锭的表面质量最好,表面基本无夹渣、结疤、角裂等缺陷,如图 2(b₃) 所示。由图 2(a₁,b₁,c₁) 和图 2(a₂,b₂,c₂) 可以看出,方案 A 和方案 B 生产的电渣锭表面质量均随着熔速的增加有所改善,但表面仍存在夹渣和角部裂纹等缺陷。

电渣重熔采用含 TiO_2 渣系,电渣锭容易产生表面缺陷。影响抽锭式电渣重熔锭表面质量的因素主要有渣的结晶特性、熔速和电极插入深度。抽锭式电渣重熔过程中,液渣渗入结晶器与初生坯壳之间形成渣膜,正是这个渣膜严重影响着结晶器内的水平传热和提供对电渣锭初生坯壳的润滑^[5]。在电渣重熔渣系中加入 MgO 会增加渣的粘度^[6]。从而使抽锭式电渣过程渣膜对初生坯壳的润滑性降低,导致铸锭表面质量变差。渣中加入少量 SiO_2 可以降低电渣重熔渣系的结晶温度^[7],从而可以提高渣膜对铸坯的润滑和控制水平传热。这有利于结晶器内铸锭初生坯壳的生长。电渣锭的表面质量得到改善,如图 2(a₃,b₃,c₃)。

由图 2 可以看出,熔速较低时,电渣锭的表面质量较差。这是由于低熔速时,炉渣的过热较低,接触到结晶器的炉渣会较快凝固并形成渣壳,渣壳厚度增加。因此,结晶器内钢液弯月面附近水平传热降低,电渣锭的凝固坯壳表面温度增加,厚度降低。容易使初生坯壳产生表面缺陷,这种缺陷将会保留到成型的电渣铸锭。在抽锭时,初生凝固坯壳强度不够时容易被撕裂,造成结晶器和电渣锭凝固坯壳之间不规则的缝隙,由于弯月面的起伏,这些缝隙最终被液态金属填满,造成严重的折叠、夹渣、角部裂纹和非常粗糙的表面。熔速较高时,渣池温度升高,炉

渣的流动性和润滑效果更好。但熔速过高时,钢锭角部冷却不均,容易出现角部微裂纹。

2.2 易烧损元素变化

图 3 为不同试验方案生产的电渣锭中易烧损元素 Ti、Al 和 Si 的变化情况。通过比较方案 A 和 B 中 Ti 和 Al 的含量变化可以发现,两种方案下电渣锭中 Ti 和 Al 的含量变化不大。通过认为渣中加入少量 MgO 可以提高渣中 Ti_3O_5 和 Al_2O_3 的活度系数,降低渣中 TiO_2 的活度系数,抑制 TiO_2 传递供氧作用,从而抑制 Ti 的烧损^[8-9]。

然而本实验说明在电渣重熔生产 825 高温合金所使用的 $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 渣系中加入一定量 MgO 后,对电渣锭中 Ti 和 Al 的含量影响不大。

通过比较方案 A 和 C 可以看出,使用渣中含有 SiO_2 的方案 C 生产的电渣锭中 Ti 和 Al 的烧损较多,增 Si 也较多。主要是因为 SiO_2 为不稳定氧化物,元素 Ti 和 Al 与 O 的亲合力大于 Si 与 O 的亲合力,电渣锭中的 Ti 和 Al 会从渣中加入的 SiO_2 中夺取 O 生成 TiO_2 和 Al_2O_3 ,造成 Ti 和 Al 的氧化,使电渣锭中 Ti 和 Al 含量降低,即出现增 Si 烧 Ti 烧 Al 现象。

从图 3 中还可以看出,3 种实验均是引锭端 Ti 和 Al 烧损严重,随着距引锭端距离的增加,烧损量逐渐降低,这是由于启动开始阶段,保护罩内氧含量较高,熔炼一段时间,保护罩内氧含量达到平衡后,元素的烧损量基本恒定。此外,引锭端 Si 含量增加最多,特别是含 SiO_2 的方案 C 生产的电渣锭,这是由于开始阶段渣中的 SiO_2 含量偏高, SiO_2 将钢中的 Ti 氧化,造成增 Si 烧 Ti,随反应进行,渣中 SiO_2 逐渐减少,增 Si 烧 Ti 的程度也有所减缓。可见在距离引锭端 3 m 以后 Ti、Al 和 Si 含量基本保持稳定。

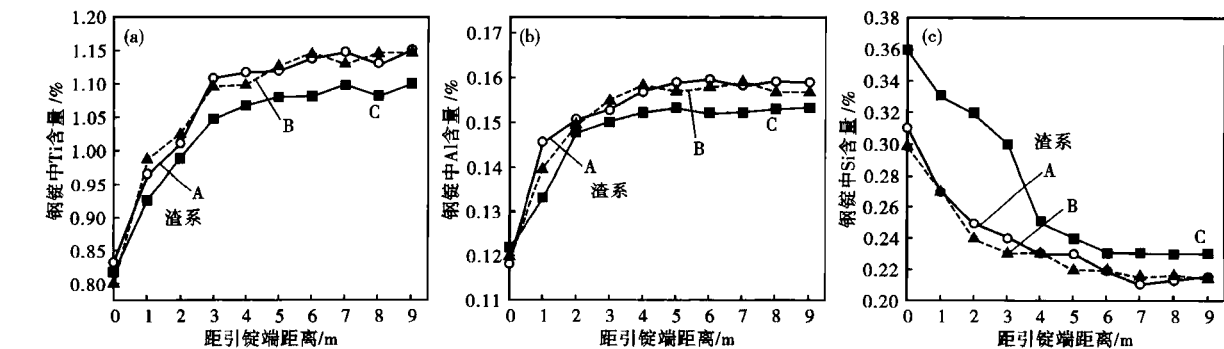


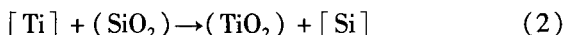
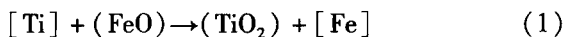
图 3 熔速为 400 kg/h 时,重熔锭中 Ti(a)、Al(b) 和 Si(c) 含量随锭高的变化,渣系 A: $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$; 渣系 B: $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$; 渣系 C: $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$

Fig. 3 Change of Ti (a), Al (b) and Si (c) content in remelting ingot with ingot height at remelting rate 400 kg/h, slag series A: $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$; slag series B: $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ and slag series C: $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$

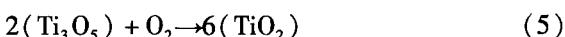
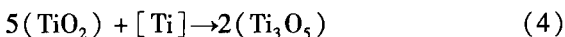
2.3 电渣重熔过程 Ti 烧损机理

在高温状态下, [Ti] 很容易与氧或氧化物发生反应而损耗, Ti 的氧化形式有如下两种^[10]:

(1) 原始渣中不稳定氧化物 (FeO、SiO₂) 氧化 [Ti]。反应式如下:



(2) 电渣重熔过程的高温液渣溶解吸收空气中的氧, 随着电渣重熔过程的进行, 空气中氧不断向液渣传递。[Ti] 与液渣中的氧形成钛的氧化物, 这是构成 [Ti] 烧损的主要原因。钛的氧化反应式为:



在高温状态下, 钛的初始氧化物 (TiO₂) 与 [Ti] 发生反应生成钛的复合氧化物, 而弥散于液渣中的钛复合氧化物被液渣中的溶解氧再次氧化为 (TiO₂), (TiO₂) 又氧化 [Ti], 反应式 (4)、(5) 不断循环进行, 便导致了 [Ti] 的大量烧损。

另外在渣中加入一定量的 (TiO₂) 能阻止反应式 (3) 向右进行。但 (TiO₂) 的含量不能过高, 否则, 它不但会增加 [Ti] 的烧损, 还会使熔渣的黏度和熔点上升, 恶化钢锭的表面质量。主要是过量的 (TiO₂) 发生反应式 (4), 增加 [Ti] 的烧损。

渣中加入一定量的 MgO 可以降低 (TiO₂) 的氧

化性, 使反应式 (4) 减弱。MgO 的加入减少了传递氧的媒介物 (Ti₃O₅) 的数量, 使钢渣平衡所需的 (Ti₃O₅) 含量减少, 其次 MgO 能提高高温熔渣的黏度, 在渣池表面形成一层半凝固膜, 从而减弱了 (Ti₃O₅) 被氧化的程度, 使反应式 (5) 减弱, 故减少了 [Ti] 的烧损。

3 结论

(1) 在具有保护气氛的抽锭式快速电渣重熔炉上, 使用 CaF₂-CaO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ 五元渣系, 在较高熔速下生产的 825 合金, Ti 和 Al 元素的平均烧损量大于无 SiO₂ 渣系, 但可控制在合理的范围之内, 且电渣锭表面质量良好, 成材率明显提高。

(2) 在电渣重熔生产 825 高温合金所使用的 CaF₂-CaO-Al₂O₃-TiO₂ 渣系中加入一定量 MgO 后, 对电渣锭中 Ti 和 Al 的含量影响不大, 反而恶化电渣锭表面质量, 适当提高熔速可改善电渣锭表面质量。

(3) 为满足电渣锭表面质量和合金元素烧损的控制, 气体保护抽锭式快速电渣重熔 825 高温合金电渣方锭的最适宜采用 CaF₂-CaO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ 渣系, 熔速为 400 kg/h, 电流和电压分别为 8.4 kA 和 53 V。

中央高校基本科研业务费专项资金项目 (FRF-TP-15-010A2) 和钢铁冶金新技术国家重点实验室自主研发项目 (41603017) 资助

参考文献

- [1] Cho Jungwook, Shibata Hiroyuki, Emi Toshihiko. Radiative Heat Transfer Through Mold Flux Film during Initial Solidification in Continuous Casting of Steel [J]. ISIJ International, 1998, 38 (3): 268-275.
- [2] 陈启才, 李顺成. 低钛含量钢电渣重熔保钛工艺研究 [J]. 重庆工业高等专科学校学报, 2002, 17 (增刊): 33-35.
- [3] 陶刚, 喻桂英. GH132 合金重熔渣系对钛成分的影响及控制 [J]. 特钢技术, 1997 (1): 7-12.
- [4] Jiang Zhouhua, Geng Xin. Research on the Surface Quality of ESR Large Slab Ingots [J]. Advanced Materials Research, 2011 (146-147): 670-673.
- [5] Hayashi Miyuki, Abas Riad Abdul, Seetharamane Seshadri. Effect of Crystallinity on Thermal Diffusivities of Mould Fluxes for the Continuous Casting of Steels [J]. ISIJ International, 2004, 44 (4): 691-697.
- [6] 李正邦. 电渣冶金的理论与实践 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011: 123.
- [7] Shi Cheng-bin, Li Jing, Cho Jung-wook, et al. Effect of SiO₂ on the Crystallization Behaviors and in-Mold Performance of CaF₂-CaO-Al₂O₃ Slags for Drawing-ingot-type Electroslag Remelting [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2015, 46B (5): 2110-2120.
- [8] 魏季和, 刘宗远. 电渣重熔用 CaF₂-Al₂O₃ 和 CaF₂-Al₂O₃-CaO 系熔渣传氧的研究 [J]. 金属报, 1994, 30 (8): 350-360.
- [9] 姜周华. 电渣冶金的物理化学及传输现象 [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1999: 149-150.
- [10] 牛瑞新, 许立伟, 孟庆虎. 1Cr18Ni9Ti 不锈钢电渣重熔工艺研究 [C]. 2012 年全国电渣冶金技术学术会议, 杭州, 2012.

薛正学 (1973-), 男, 硕士 (2006 年北京科技大学), 高级工程师, 1997 年河北理工学院 (本科) 毕业, 电渣重熔基础与应用研究。

史成斌, 讲师, 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083 E-mail: chengbin.shi@ustb.edu.cn

收稿日期: 2016-03-07